

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001126

International filing date: 27 January 2005 (27.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-073890  
Filing date: 16 March 2004 (16.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

28. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   3 月 1 6 日  
Date of Application:

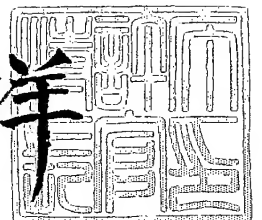
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 7 3 8 9 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 7 3 8 9 0 ]

出      願      人            株 式 会 社 ブ リ デ ス ト ン  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   3 月   4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 2004P10196  
【提出日】 平成16年 3月16日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 G09F 9/37  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂストン 技  
                                術センター内  
    【氏名】 小林 米次  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂストン 技  
                                術センター内  
    【氏名】 西室 陽一  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005278  
    【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン  
【代理人】  
    【識別番号】 100072051  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 杉村 興作  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2004- 17869  
    【出願日】 平成16年 1月27日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 074997  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9712186

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

少なくとも一方が透明である対向する 2 枚の基板間に、白色粒子を少なくとも含む粒子群又は白色粒子を粒子物質として少なくとも含む粉流体を封入し、粒子群又は粉流体に電界を与え、粒子群又は粉流体を移動させて画像を表示する画像表示装置に用いられる白色粒子であって、メチルペンテンまたはシクロオレフィンからなる樹脂と、酸化チタンと、から構成されたことを特徴とする画像表示装置用白色粒子。

**【請求項 2】**

白色反射率が 4 0 % 以上である請求項 1 記載の画像表示装置用白色粒子。

**【請求項 3】**

1 2 0 ℃ に加熱したガラス基板上に白色粒子を散布して、ガラス基板を加熱したままの状態 で 3 0 分後において、ガラス基板への融着がない耐熱性を有する請求項 1 または 2 に記載の画像表示装置用白色粒子。

**【請求項 4】**

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の画像表示装置用白色粒子を利用したことを特徴とする画像表示装置。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】画像表示装置用白色粒子及びそれを用いた画像表示装置

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、少なくとも一方が透明である対向する2枚の基板間に、白色粒子を少なくとも含む粒子群又は白色粒子を少なくとも含む粉流体を封入し、粒子群又は粉流体に電界を与え、粒子群又は粉流体を移動させて画像を表示する画像表示装置に用いられる白色粒子に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来より、液晶（LCD）に代わる画像表示装置として、電気泳動方式、エレクトロクロミック方式、サーマル方式、2色粒子回転方式等の技術を用いた画像表示装置が提案されている。

## 【0003】

これら従来技術は、LCDと比較すると、通常の印刷物に近い広い視野角が得られる、消費電力が小さい、メモリー機能を有している等のメリットがあることから、次世代の安価な画像表示装置に使用可能な技術として考えられており、携帯端末用画像表示、電子ペーパー等への展開が期待されている。特に最近では、分散粒子と着色溶液から成る分散液をマイクロカプセル化し、これを対向する基板間に配置して成る電気泳動方式が提案され、期待が寄せられている。

## 【0004】

しかしながら、電気泳動方式では、液中を粒子が泳動するために液の粘性抵抗により応答速度が遅くなるという問題がある。さらに、低比重の溶液中に酸化チタン等の高比重の粒子を分散させているため沈降しやすくなっており、分散状態の安定性維持が難しく、画像繰り返し安定性に欠けるという問題を抱えている。また、マイクロカプセル化にしても、セルサイズをマイクロカプセルレベルにして、見かけ上、上述した欠点が現れにくくしているだけであって、本質的な問題は何ら解決されていない。

## 【0005】

一方、溶液中での挙動を利用する電気泳動方式に対し、溶液を使わず、導電性粒子と電荷輸送層とを基板の一部に組み入れる方式も提案され始めている（例えば、非特許文献1参照）。しかし、電荷輸送層、さらには電荷発生層を配置するために構造が複雑化するとともに、導電性粒子に電荷を一定に注入することは難しいため、安定性に欠けるという問題もある。

## 【0006】

上述した種々の問題を解決するための一方法として、前面基板及び背面基板の間に、隔壁により互いに隔離されたセルを形成し、セル内に粒子群あるいは粉流体を封入し、粒子群あるいは粉流体に電界を与え、クーロン力等により粒子あるいは粉流体を移動させて画像を表示する画像表示用パネルを備える画像表示装置が知られている。

【非特許文献1】趙 国来、外3名、“新しいトナーディスプレイデバイス（I）”

、1999年7月21日、日本画像学会年次大会（通算83回）“Japan Hardcopy'99”論文集、p.249-252

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

上述した画像表示装置では、通常、白色粒子と黒色粒子またはその他の色の着色粒子とからなる粒子群を利用する。これらの粒子は、樹脂、顔料を溶融混練して得られる混和物を粉碎して、例えば平均粒子径9 $\mu$ m程度の粉碎粒子として製造される。ここで、白色粒子の白色反射率が例えば40%以上と十分に高くないと、表示画像のコントラストが得られなくなる問題があった。また、粒子を基板間に封入する際、粒子の耐熱性が接着剤の加熱硬化温度以上例えば120℃以上でないと、基板に粒子が融着してしまう問題もあった

。従来知られているように、樹脂としてPP（ポリプロピレン樹脂）やPBT（ポリブチレンテレフタレート樹脂）を使用した粒子では、これらコントラストと耐熱性の両者の特性を兼ね備えることが難しかった。

#### 【0008】

本発明の目的は上述した問題点を解消して、白反射率が高く表示画像において高いコントラストを有するとともに、十分な耐熱性を有する画像表示装置用白色粒子を提供しようとするものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

本発明の画像表示装置用白色粒子は、少なくとも一方が透明である対向する2枚の基板間に、白色粒子を少なくとも含む粒子群又は白色粒子を少なくとも含む粉流体を封入し、粒子群又は粉流体に電界を与え、粒子群又は粉流体を移動させて画像を表示する画像表示装置に用いられる白色粒子であって、メチルペンテンまたはシクロオレフィンからなる樹脂と、酸化チタンと、から構成されたことを特徴とするものである。

#### 【0010】

また、本発明の画像表示用白色粒子の好適例としては、白色反射率が40%以上であること、および、120℃に加熱したガラス基板上に白色粒子を散布し、ガラス基板を加熱したままの状態30分後において、ガラス基板への融着がない耐熱性を有すること、がある。

#### 【0011】

本発明の画像表示装置は、上述した構成の画像表示装置用白色粒子を利用したことを特徴とするものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明によれば、メチルペンテンまたはシクロオレフィンからなる樹脂を利用することで、低屈折、低誘電率に耐熱性（ピカット軟化点、融点）を考慮した樹脂選択が可能となり、白反射率が高く、耐熱性の優れた画像表示装置用白色粒子を得ることができる。また、本発明の白色粒子を利用して白色粉流体を得ることもできる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0013】

まず、本発明の白色粒子を少なくとも粒子群を構成する粒子として利用する画像表示装置が備える画像表示用パネルの基本的な構成について説明する。本発明で用いる画像表示用パネルでは、対向する2枚の基板間に封入した粒子群に電界が付与される。付与された電界方向にそって、高電位側に向かつては低電位に帯電した粒子群がクーロン力などによって引き寄せられ、また、低電位側に向かつては高電位に帯電した粒子群がクーロン力などによって引き寄せられ、それら粒子群が電位の切替による電界方向の変化によって往復運動することにより、画像表示がなされる。従って、粒子群が、均一に移動し、かつ、繰り返し時あるいは保存時の安定性を維持できるように、画像表示用パネルを設計する必要がある。ここで、粒子にかかる力は、粒子同士のクーロン力により引き付けあう力の他に、電極や基板との電気影像力、分子間力、液架橋力、重力などが考えられる。

#### 【0014】

次に、上述した画像表示用パネルの基本的な構成における画像表示動作について説明する。本発明で用いる画像表示用パネルは、一例として2種の色の異なる粒子3（図1参照、ここでは白色粒子3Wと黒色粒子3Bを示す）を基板1、2と垂直方向に移動させることによる表示方式に用いるパネルと、1種の色の粒子3W（図2参照）を基板1、2と平行方向に移動させることによる表示方式を用いるパネルとのいずれへも適用できる。表示のためのパネル構造例を図3に示す。なお、図1～図3において、4はセルを形成するために必要に応じて設ける隔壁、5、6は粒子3に電界を与えるため必要に応じて設けられる電極である。

上記説明は白色粒子を少なくとも含む粒子群を構成する粒子として利用する場合につき

述べたが、白色粒子を粉流体を構成する粒子物質として利用する白色粉流体および黒色粉流体を用いる場合にも同様の説明が出来る。

#### 【0015】

本発明の画像表示装置用白色粒子の特徴は、メチルペンテンまたはシクロオレフィンからなる樹脂と、酸化チタンと、から白色粒子を構成することで、低屈折、低誘電率に耐熱性（ピカット軟化点、融点）を考慮した樹脂選択が可能となり、白反射率が高く、耐熱性の優れた画像表示装置用白色粒子を得ている点である。以下、まず本発明の白色粒子を利用する画像表示装置の構成を説明した後、この特徴を実施例により詳細に説明する。

#### 【0016】

以下、本発明の白色粒子を利用する画像表示装置を構成する各部材について詳細に説明する。

基板については、少なくとも一方の基板は装置外側から粒子の色が確認できる透明な前面基板2であり、可視光の透過率が高くかつ耐熱性の良い材料が好適である。背面基板1は透明でも不透明でもかまわない。基板材料を例示すると、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルホン、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリイミド、アクリルなどのポリマーシートや、金属シートのように可とう性のあるもの、および、ガラス、石英などの可とう性のない無機シートが挙げられる。基板の厚みは、2～5000 $\mu$ mが好ましく、さらに5～2000 $\mu$ mが好適であり、薄すぎると、強度、基板間の間隔均一性を保ちにくくなり、5000 $\mu$ mより厚いと、薄型表示パネルとする愛に不都合がある。

#### 【0017】

電極を設ける場合の電極5、6については、視認側であり透明である必要のある前面基板2側に設ける電極6は、透明かつパターン形成可能である導電性材料で形成され、例示すると、酸化インジウム、アルミニウム、金、銀、銅などの金属類、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子類が挙げられ、真空蒸着、塗布などの形成手法が例示できる。なお、電極厚みは、導電性が確保でき光透過性に支障がなければ良く、3～1000nm、好ましくは5～400nmが好適である。背面基板1側に設ける電極5の材質や厚みなどは上述した電極6と同様であるが、透明である必要はない。なお、この場合の外部電圧入力は、直流あるいは交流を重畳しても良い。

#### 【0018】

隔壁4については、その形状は表示にかかわる粒子群あるいは粉流体の種類により適宜最適設定され、一概には限定されないが、隔壁の幅は2～100 $\mu$ m、好ましくは3～50 $\mu$ mに、隔壁の高さは10～500 $\mu$ m、好ましくは10～200 $\mu$ mに調整される。また、隔壁を形成するにあたり、対向する両基板の各々にリブを形成した後に接合する両リブ法、片側の基板上にのみリブを形成する片リブ法が考えられる。本発明では、いずれの方法も好適に用いられる。

#### 【0019】

これらのリブからなる隔壁により形成される表示セルは、図4に示すごとく、基板平面方向からみて四角状、三角状、ライン状、円形状、六角状が例示され、配置としては格子状やハニカム状や網目状が例示される。表示側から見える隔壁断面部分に相当する部分（表示セルの枠部の面積）はできるだけ小さくした方が良く、画像表示の鮮明さが増す。ここで、隔壁の形成方法を例示すると、スクリーン印刷法、サンドブラスト法、フォトリソ法、アディティブ法が挙げられる。このうち、レジストフィルムを用いるフォトリソ法が好適に用いられる。

#### 【0020】

次に、本発明の白色粒子について説明する。本発明の白色粒子は、その主成分が、メチルペンテンまたはシクロオレフィンからなる樹脂と酸化チタンとからなり、必要に応じて、従来と同様に、荷電制御剤、無機添加剤等を含ませることができる。

#### 【0021】

荷電制御剤としては、特に制限はないが、負荷電制御剤としては例えば、サリチル酸金属錯体、含金属アゾ染料、含金属（金属イオンや金属原子を含む）の油溶性染料、4級ア

ンモニウム塩系化合物、カリックスアレン化合物、含ホウ素化合物（ベンジル酸ホウ素錯体）、ニトロイミダゾール誘導体等が挙げられる。正荷電制御剤としては例えば、ニグロシン染料、トリフェニルメタン系化合物、4 級アンモニウム塩系化合物、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体等が挙げられる。その他、超微粒子シリカ、超微粒子酸化チタン、超微粒子アルミナ等の金属酸化物、ピリジン等の含窒素環状化合物及びその誘導体や塩、各種有機顔料、フッ素、塩素、窒素等を含んだ樹脂等も荷電制御剤として用いることもできる。

#### 【0 0 2 2】

粒子の製造方法については特に限定されないが、例えば、電子写真のトナーを製造する場合に準じた混練り／粉碎法が使用出来る。また、無機または有機顔料の粒子の表面に樹脂や荷電制御剤等をコートする方法も用いられる。

#### 【0 0 2 3】

また、用いる粒子は平均粒子径 $d(0.5)$ が、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲であり、均一で揃っていることが好ましい。平均粒子径 $d(0.5)$ がこの範囲より大きいと表示上の鮮明さに欠け、この範囲より小さいと粒子同士の凝集力が大きくなりすぎるために粒子の移動に支障をきたすようになる。

#### 【0 0 2 4】

更に、各粒子の粒子径分布に関して、下記式に示される粒子径分布Spanを5未満、好ましくは3未満とする。

$$\text{Span} = (d(0.9) - d(0.1)) / d(0.5)$$

（但し、 $d(0.5)$ は粒子の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒子径を $\mu\text{m}$ で表した数値、 $d(0.1)$ はこれ以下の粒子の比率が10%である粒子径を $\mu\text{m}$ で表した数値、 $d(0.9)$ はこれ以下の粒子が90%である粒子径を $\mu\text{m}$ で表した数値である。）

Spanを5以下の範囲に納めることにより、各粒子のサイズが揃い、均一な粒子移動が可能となる。

#### 【0 0 2 5】

さらにまた、各粒子の相関について、使用した粒子の内、最大径を有する粒子の $d(0.5)$ に対する最小径を有する粒子の $d(0.5)$ の比を50以下、好ましくは10以下とすることが肝要である。

#### 【0 0 2 6】

なお、上記の粒子径分布および粒子径は、レーザー回折／散乱法などから求めることができる。測定対象となる粒子にレーザー光を照射すると空間的に回折／散乱光の光強度分布パターンが生じ、この光強度パターンは粒子径と対応関係があることから、粒子径および粒子径分布が測定できる。

ここで、粒子径および粒子径分布は、体積基準分布から得られたものである。具体的には、Mastersizer2000(Malvern Instruments Ltd.) 測定機を用いて、窒素気流中に粒子を投入し、付属の解析ソフト（Mie理論を用いた体積基準分布を基本としたソフト）にて、粒子径および粒子径分布の測定を行なうことができる。

#### 【0 0 2 7】

また、ここで繰り返し耐久性を更に向上させるためには、該粒子を構成する樹脂の安定性、特に、吸水率と溶剤不溶率を管理することが効果的である。

基板間に封入する粒子を構成する樹脂の吸水率は、3重量%以下、特に2重量%以下とすることが好ましい。なお、吸水率の測定は、ASTM-D570に準じて行い、測定条件は23℃で24時間とする。

該粒子を構成する樹脂の溶剤不溶率に関しては、下記関係式で表される粒子の溶剤不溶率を50%以上、特に70%以上とすることが好ましい。

$$\text{溶剤不溶率}(\%) = (B/A) \times 100$$

（但し、Aは樹脂の溶剤浸漬前重量、Bは良溶媒中に樹脂を25℃で24時間浸漬した後の重量を示す）

この溶剤不溶率が50%未満では、長期保存時に粒子表面にブリードが発生し、粒子と



の付着力に影響を及ぼし粒子の移動の妨げとなり、画像表示耐久性に支障をきたす場合がある。

なお、溶剤不溶率を測定する際の用の溶剤（良溶媒）としては、フッ素樹脂ではメチルエチルケトン等、ポリアミド樹脂ではメタノール等、アクリルウレタン樹脂ではメチルエチルケトン、トルエン等、メラミン樹脂ではアセトン、イソプロパノール等、シリコン樹脂ではトルエン等が好ましい。

#### 【0028】

本発明の白色粒子は帯電性を有するものである。したがって、帯電電荷を保持するために、その体積固有抵抗が $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の絶縁性のものであることが好ましく、さらには以下に述べる方法で評価した電荷減衰の遅い粒子が好ましい。

#### 【0029】

すなわち、粒子を、別途、プレス、加熱溶融、キャスト等により、厚み $5 \sim 100 \mu\text{m}$ のフィルム状にする。そして、そのフィルム表面と $1\text{mm}$ の間隔をもって配置されたコロナ放電器に、 $8\text{KV}$ の電圧を印加してコロナ放電を発生させて表面を帯電させ、その表面電位の変化を測定し判定する。この場合、 $0.3$ 秒後における表面電位の最大値が $300\text{V}$ より大きく、好ましくは $400\text{V}$ より大きくなるように、粒子の構成材料を選択、作製することが肝要である。

#### 【0030】

なお、上記表面電位の測定は、例えば図5に示したQEA社製CRT2000を用いることにより行うことができる。この装置の場合は、前述したフィルムを表面に配置したロールのシャフト両端部をチャック21にて保持し、小型のスコトロロン放電器22と表面電位計23とを所定間隔離して併設した計測ユニットを上記フィルムの表面と $1\text{mm}$ の間隔を持って対向配置し、上記フィルムを静止した状態のまま、上記計測ユニットをフィルム的一端から他端まで一定速度で移動させることにより、表面電荷を与えつつその表面電位を測定する方法が好適に採用される。なお、測定環境は温度 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 、湿度 $55 \pm 5\text{RH}\%$ とする。

#### 【0031】

また、粒子の帯電量は当然その測定条件に依存するが、画像表示用パネルにおける粒子の帯電量はほぼ、初期帯電量、隔壁との接触、基板との接触、経過時間に伴う電荷減衰に依存し、粒子の帯電挙動の飽和値が支配因子となっているということが分かっている。

#### 【0032】

本発明者らは鋭意検討の結果、ブローオフ法において同一のキャリア粒子を用いて、それぞれの帯電量測定を行うことにより、粒子の適正な帯電特性値の範囲を評価できることを見出し、これを表面電荷密度によって規定することにより、画像表示装置として適当な粒子の帯電量を予測できることを見出した。

#### 【0033】

測定方法について述べると、ブローオフ法によって、粒子とキャリア粒子とを十分に接触させ、その飽和帯電量を測定することにより、該粒子の単位重量あたりの帯電量を測定することができる。そして、該粒子の平均粒子径と比重を別途求めることにより、該粒子の表面電荷密度を算出することができる。

#### 【0034】

画像表示用パネルにおいては、用いる粒子の粒子径は小さく、重力の影響はほぼ無視できるほど小さいため、粒子の比重は粒子の動きに対して影響しない。しかし、粒子の帯電量においては、同じ粒子径の粒子で単位重量あたりの平均帯電量が同じであっても、粒子の比重が2倍異なる場合に保持する帯電量は2倍異なることとなる。従って、画像表示装置に用いられる粒子の帯電特性は粒子の比重に無関係な表面電荷密度（単位： $\mu\text{C}/\text{m}^2$ ）で評価するのが好ましいことが分かった。

#### 【0035】

そして、2種の粒子を用いる画像表示用パネルでは、粒子間においてこの表面電荷密度の範囲および表面電荷密度の差が適当な範囲にある時、2種類の粒子はお互いの接触によ

り十分な帯電量を保持し、電界により移動する機能を保持するのである。

#### 【0036】

ここで、表示用パネル内で互いに近接して存在する2種の粒子の帯電性を十分なものにするために、2種の粒子の表面電荷密度はある程度の差が必要であるが、大きいほどよいというものではない。粒子移動による画像表示装置においては粒子の粒子径が大きいときは主に電気影像力が粒子の飛翔電界(電圧)を決定する因子となる傾向が強いため、この粒子を低い電界(電圧)で動かすためには帯電量が低いほうがよいこととなる。また、粒子の粒子径が小さいときは分子間力・液架橋力等の非電氣的な力が飛翔電界(電圧)決定因子となることが多いため、この粒子を低い電界(電圧)で動かすためには帯電量が高いほうがよいこととなる。しかし、これは粒子の表面性(材料・形状)にも大きく依存するため一概に粒子径と帯電量で規定することはできない。

#### 【0037】

本発明者らは平均粒子径が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の粒子においては、同一のキャリア粒子を用いてブローオフ法により測定した2種の粒子の表面電荷密度の絶対値が $10 \sim 150 \mu\text{C}/\text{m}^2$ の範囲であり、表面電荷密度の差の絶対値が $20 \sim 150 \mu\text{C}/\text{m}^2$ である場合に画像表示用パネルとして好適と成り得ることを見出した。

#### 【0038】

次に、本発明の白色粒子を少なくとも含む粉流体について説明する。

本発明における「粉流体」は、気体の力も液体の力も借りずに、自ら流動性を示す、流体と粒子の特性を兼ね備えた両者の中間状態の物質である。例えば、液晶は液体と固体の中間的な相と定義され、液体の特徴である流動性と固体の特徴である異方性(光学的性質)を有するものである(平凡社:大百科事典)。一方、粒子の定義は、無視できるほどの大きさであっても有限の質量をもった物体であり、重力の影響を受けるとされている(丸善:物理学事典)。ここで、粒子でも、気固流動層体、液固流動体という特殊状態があり、粒子に底板から気体を流すと、粒子には気体の速度に対応して上向きの力が作用し、この力が重力とつりあう際に、流体のように容易に流動できる状態になるものを気固流動層体と呼び、同じく、流体により流動化させた状態を液固流動体と呼ぶとされている(平凡社:大百科事典)。このように気固流動層体や液固流動体は、気体や液体の流れを利用した状態である。本発明では、このような気体の力も、液体の力も借りずに、自ら流動性を示す状態の物質を、特異的に作り出せることが判明し、これを粉流体と定義した。

#### 【0039】

すなわち、本発明における粉流体は、液晶(液体と固体の中間相)の定義と同様に、粒子と液体の両特性を兼ね備えた中間的な状態で、先に述べた粒子の特徴である重力の影響を極めて受け難く、高流動性を示す特異な状態を示す物質である。このような物質はエアロゾル状態、すなわち気体中に固体状もしくは液体状の物質が分散質として安定に浮遊する分散系で得ることができ、本発明の画像表示装置で固体状物質を分散質とするものである。

#### 【0040】

本発明の対象となる画像表示装置は、少なくとも一方が透明な、対向する基板間に、気体中に固体粒子が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入するものであり、このような粉流体は、低電圧の印加でクーロン力などにより容易に安定して移動させることができる。

#### 【0041】

本発明に用いる粉流体とは、先に述べたように、気体の力も液体の力も借りずに、自ら流動性を示す、流体と粒子の特性を兼ね備えた両者の中間状態の物質である。この粉流体は、特にエアロゾル状態とすることができ、本発明の画像表示装置では、気体中に固体状の物質が分散質として比較的安定に浮遊する状態で用いられる。

#### 【0042】

エアロゾル状態の範囲は、粉流体の最大浮遊時の見かけ体積が未浮遊時の2倍以上であることが好ましく、更に好ましくは2.5倍以上、特に好ましくは3倍以上である。上限

は特に限定されないが、12倍以下であることが好ましい。

粉流体の最大浮遊時の見かけ体積が未浮遊時の2倍より小さいと表示上の制御が難しくなり、また、12倍より大きいと粉流体を装置内に封入する際に舞い過ぎてしまうなどの取扱い上の不便が生じる。なお、最大浮遊時の見かけ体積は次のようにして測定される。すなわち、粉流体が透過して見える密閉容器に粉流体を入れ、容器自体を振動或いは落下させて、最大浮遊状態を作り、その時の見かけ体積を容器外側から測定する。具体的には、直径(内径)6cm、高さ10cmのポリプロピレン製の蓋付き容器(商品名アイボーイ:アズワン(株)製)に、未浮遊時の粉流体として1/5の体積相当の粉流体を入れ、振とう機に容器をセットし、6cmの距離を3往復/secで3時間振とうさせる。振とう停止直後の見かけ体積を最大浮遊時の見かけ体積とする。

#### 【0043】

また、本発明では、粉流体の見かけ体積の時間変化が次式を満たすものが好ましい。

$$V_{10}/V_5 > 0.8$$

ここで、 $V_5$ は最大浮遊時から5分後の見かけ体積( $\text{cm}^3$ )、 $V_{10}$ は最大浮遊時から10分後の見かけ体積( $\text{cm}^3$ )を示す。なお、本発明の画像表示装置は、粉流体の見かけ体積の時間変化 $V_{10}/V_5$ が0.85よりも大きいものが好ましく、0.9よりも大きいものが特に好ましい。 $V_{10}/V_5$ が0.8以下の場合は、通常のいわゆる粒子を用いた場合と同様となり、本発明のような高速応答、耐久性の効果が確保できなくなる。

#### 【0044】

また、粉流体を構成する粒子物質の平均粒子径( $d(0.5)$ )は、好ましくは0.1~20 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは0.5~15 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.9~8 $\mu\text{m}$ である。0.1 $\mu\text{m}$ より小さいと表示上の制御が難しくなり、20 $\mu\text{m}$ より大きいと、表示上の鮮明さに欠けるようになる。なお、粉流体を構成する粒子物質の平均粒子径( $d(0.5)$ )は、次の粒子径分布Spanにおける $d(0.5)$ と同様である。

#### 【0045】

粉流体を構成する粒子物質は、下記式に示される粒子径分布Spanが5未満であることが好ましく、更に好ましくは3未満である。

$$\text{粒子径分布Span} = (d(0.9) - d(0.1)) / d(0.5)$$

ここで、 $d(0.5)$ は粉流体を構成する粒子物質の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒子径を $\mu\text{m}$ で表した数値、 $d(0.1)$ はこれ以下の粉流体を構成する粒子物質の比率が10%である粒子径を $\mu\text{m}$ で表した数値、 $d(0.9)$ はこれ以下の粉流体を構成する粒子物質が90%である粒子径を $\mu\text{m}$ で表した数値である。粉流体を構成する粒子物質の粒子径分布Spanを5以下とすることにより、サイズが揃い、均一な粉流体移動が可能となる。

#### 【0046】

なお、以上の粉流体を構成する粒子物質の粒子径分布および粒子径は、レーザー回折/散乱法などから求めることができる。測定対象となる粉流体にレーザー光を照射すると空間的に回折/散乱光の光強度分布パターンが生じ、この光強度パターンは粒子径と対応関係があることから、粒子径および粒子径分布が測定できる。この粒子径および粒子径分布は、体積基準分布から得られる。具体的には、Mastersizer2000(Malvern Instruments Ltd.)測定機を用いて、窒素気流中に粉流体を投入し、付属の解析ソフト(Mie理論を用いた体積基準分布を基本としたソフト)にて、測定を行うことができる。

#### 【0047】

粉流体の作製は、必要な樹脂、荷電制御剤、着色剤、その他添加剤を混練り粉碎しても、モノマーから重合しても、既存の粒子を樹脂、荷電制御剤、着色剤、その他添加剤でコーティングしても良い。以下、粉流体を構成する樹脂、荷電制御剤、着色剤、その他添加剤を例示する。

#### 【0048】

樹脂の例としては、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン変性アクリル樹脂、シリコン樹脂、ナイロン樹脂、エポキシ樹脂、スチレン樹脂、ブチラール

樹脂、塩化ビニリデン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂などが挙げられ、2種以上混合することもでき、特に、基板との付着力を制御する上から、アクリルウレタン樹脂、アクリルウレタンシリコン樹脂、アクリルウレタンフッ素樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂が好適である。

#### 【0049】

荷電制御剤の例としては、正電荷付与の場合には、4級アンモニウム塩系化合物、ニグロシン染料、トリフェニルメタン系化合物、イミダゾール誘導体などが挙げられ、負電荷付与の場合には、含金属アゾ染料、サリチル酸金属錯体、ニトロイミダゾール誘導体などが挙げられる。

#### 【0050】

着色剤としては、以下に例示するような、有機または無機の各種、各色の顔料、染料が使用可能である。

#### 【0051】

黒色着色剤としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニリンブラック、活性炭等がある。

青色着色剤としては、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー15、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBC等がある。

赤色着色剤としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラズロンレッド、ウォッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3B、C. I. ピグメントレッド2等がある。

#### 【0052】

黄色着色剤としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファーストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、C. I. ピグメントイエロー12等がある。

緑色着色剤としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、C. I. ピグメントグリーン7、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等がある。

橙色着色剤としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGK、C. I. ピグメントオレンジ31等がある。

紫色着色剤としては、マンガン紫、ファーストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ等がある。

白色着色剤としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛等がある。

#### 【0053】

体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイต์カーボン、タルク、アルミナホワイต์等がある。また、塩基性、酸性、分散、直接染料等の各種染料として、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリンブルー等がある。

#### 【0054】

無機系添加剤の例としては、酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛、酸化アンチモン、炭酸カルシウム、鉛白、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナホワイต์、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、カドミウムオレンジ、チタンイエロー、紺青、群青、コバルトブルー、コバルトグリーン、コバルトバイオレット、酸化鉄、カーボンブラック、マン

ガンフェライトブラック、コバルトフェライトブラック、銅粉、アルミニウム粉などが挙げられる。

これらの顔料および無機系添加剤は、単独であるいは複数組み合わせる用いることができる。このうち特に黒色顔料としてカーボンブラックが、白色顔料として酸化チタンが好ましい。

#### 【0055】

しかしながら、このような材料を工夫無く混練り、コーティングなどを施しても、エアロゾル状態を示す粉流体を作製することはできない。エアロゾル状態を示す粉流体の決まった製法は定かではないが、例示すると次のようになる。

#### 【0056】

まず、粉流体を構成する粒子物質の表面に、平均粒子径が20～100nm、好ましくは20～80nmの無機微粒子を固着させることが適当である。更に、その無機微粒子がシリコンオイルで処理されていることが適当である。ここで、無機微粒子としては、二酸化珪素（シリカ）、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化銅等が挙げられる。この無機微粒子を固着させる方法が重要であり、例えば、ハイブリダイザー（奈良機械製作所（株）製）やメカノフュージョン（ホソカワミクロン（株）製）などを用いて、ある限定された条件下（例えば処理時間）で、エアロゾル状態を示す粉流体を作製することができる。

#### 【0057】

更に、本発明においては基板間の粒子群あるいは粉流体を取り巻く空隙部分の気体の管理が重要であり、表示安定性向上に寄与する。具体的には、空隙部分の気体の湿度について、25℃における相対湿度を60%RH以下、好ましくは50%RH以下、更に好ましくは35%RH以下とすることが重要である。

この空隙部分とは、図1～図3において、対向する基板1、基板2に挟まれる部分から、電極5、6、粒子群（あるいは粉流体）3の占有部分、隔壁4の占有部分、装置シール部分を除いた、いわゆる粒子群（あるいは粉流体）が接する気体部分を指すものとする。

空隙部分の気体は、先に述べた湿度領域であれば、その種類は問わないが、乾燥空気、乾燥窒素、乾燥アルゴン、乾燥ヘリウム、乾燥二酸化炭素、乾燥メタンなどが好適である。この気体は、その湿度が保持されるように装置に封入することが必要であり、例えば、粒子群あるいは粉流体の充填、基板の組み立てなどを所定湿度環境下にて行い、さらに、外からの湿度侵入を防ぐシール材、シール方法を施すことが肝要である。

#### 【0058】

本発明で用いる画像表示用パネルにおける基板と基板の間隔は、粒子群又は粉流体が移動できて、コントラストを維持できる間隔であれば良いが、通常10～500μm、好ましくは10～200μmに調整される。

対向する基板間の空間における粒子群又は粉流体の体積占有率は、5～70vol%が好ましく、さらに好ましくは5～60vol%で、もっとも好ましくは5～55vol%である。70vol%を超える場合には粒子群又は粉流体の移動の支障をきたし、5vol%未満の場合にはコントラストが不明瞭となり易い。

#### 【実施例】

#### 【0059】

以下、実施例及び比較例を示して、本発明を更に具体的に説明する。但し本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

まず、以下の表1に示す種々の樹脂材料及び表2に示す種々の顔料を準備した。

#### 【0060】

【表1】

名称	品名	品番	軟化点	誘電率	メーカー
PBT	ジェラネックス	300FT	(225)MP	3.3	ウインテックポリマー
PP	ノバテック	MA03	153	2.3	日本ポリテック
メチルペンテンポリマー	TPX	RT-18	173	2.12	三井化学
シクロオレフィンポリマー	ゼオリア	1410R	135	2.3	日本ゼオン
非晶性ポリエステル	イスタロイ	DA003	118	2.4	イーストマンケミカル

【0061】

【表2】

名称	品名	品番	粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	吸油量	表面処理	メーカー
酸化チタン	タイペーク	CR-90	0.25	21	Al, Si	石原産業
酸化チタン	タイペーク	CR60-2	0.21	14	Al, 有機物	石原産業
酸化チタン	タイペーク	CR63	0.21	14	Al, Si, 有機物	石原産業

【0062】

次に、以下のようにして、準備した樹脂材料及び顔料に対し、混練、造粒を行った。まず、表1に示す各種樹脂材料からなる樹脂ペレットを、凍結粉碎機：TAP-ULF-1C型（東京アトマイザー（株））を用いた凍結粉碎法により粉碎して、粒子径200～300 $\mu\text{m}$ の粉碎樹脂を得た。次に、得られた粉碎樹脂と顔料とをヘンシェルミキサー：FM50・1（三井鉱山（株））で混合した。混合により、以下の表3に示す組成を有する実施例1～5及び比較例1～3の混合物を得た。次に、得られた混合物を2軸押出機：KZW15-45MG（（株）テクノベル）を使用して混練、造粒してペレット化した。この際、2軸押出機のシリンダー温度は200～250℃であり、スクリー回転数は150rpmであった。

【0063】

【表3】

試料No.	樹脂				酸化チタン	
	種類	品名	品番	phr	CR90	CR60-2
実施例1	メチルペンテン	TPX	RT18	100	100	
実施例2	シクロオレフィン	ゼオリア	1410R	100	100	
実施例3	シクロオレフィン	ゼオリア	1410R	100		100
実施例4	メチルペンテン	TPX	RT18	100		218
実施例5	シクロオレフィン	ゼオリア	1410R	100		179
比較例1	PP	ノバテック	MA03	100	100	
比較例2	PBT	ジェラネックス	300FT	100	100	
比較例3	非晶性ポリエステル	イスタロイ	DA0003	100	100	

【0064】

次に、以下のようにして、得られたペレットに対し粉碎を行った。まず、上述したように樹脂材料及び顔料を混練、造粒して得られたペレットを凍結粉碎して、粒子径200～400 $\mu\text{m}$ の粗粒子を得た。次に、得られた粗粒子をジェットミル：ラボジェットミルLJ/MDS2（日本ニューマチック（株））により微粉碎して、粒子径9 $\mu\text{m}$ 程度の微粒子を得た。次に、得られた微粒子を分級して、平均中心粒子径9 $\mu\text{m}$ の粒子を得た。

【0065】

次に、得られた実施例1～5及び比較例1～3の粒子を構成する樹脂特性（誘電率、透明度）を求めるとともに、配合物特性（PVC、白反射率、耐熱性）を求め、以下の表4にまとめた。ここで、誘電率、透明度は各製品のカタログから求めた。PVCは顔料体積

含有率を示し、計算により求めた。白反射率は、ITOガラス基板面に自由落下法で粒子を散布し、層数毎の白反射率を測定し、プロットして、厚み  $10\mu\text{m}$  の反射率を求めることで測定した。耐熱性は、ホットプレートにて表面温度  $120^{\circ}\text{C}$  にしたガラス基板に粒子を散布して、そのままホットプレート上にて30分後におけるガラス基板に対する粒子の融着の有無を判定した。判定は、○が  $120^{\circ}\text{C}$  においてガラス基板に粒子が融着しなかったことを示し、×が  $120^{\circ}\text{C}$  においてガラス基板に粒子が融着したことを示す。

【0066】

【表 4】

試料No.	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
品名								
メチルペンテン	100			100				
シクロオレフィン		100	100		100			
PP						100		
PBT							100	
非晶ポリエステル								100
酸化チタン	100	100				100	100	100
			100	218	179			
樹脂特性								
誘電率	2.12	2.3	2.3	2.12	2.3	2.3	3.3	2.4
透明度	94	91	91	94	91	-	-	81
配合物特性								
PVC	17	20	20	30	30	18	24	23
粒子径	9.172	10.592	10.756	9.233	10.31	11.336	10.202	8.89
白反射率	43	40	44	50	51	38	37	41
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	×

## 【0067】

表 4 の結果から、メチルペンテンまたはシクロオレフィンと酸化チタンとから構成した実施例 1 ～ 5 に係る本発明の白色粒子は、PP、PBT または非晶ポリエステルと酸化チタンとから構成した比較例 1 ～ 3 の白色粒子と比べて、高い白反射率（40%以上）を有するとともに耐熱性をも有することがわかる。また、樹脂特性として低誘電率で高い透明



度を有する程、白反射率が向上することがわかる。さらに、PVCが増すに従い、白反射率が高くなることがわかる。ただし、一般に、PVCが高過ぎると加工性が著しく悪くなるため、PVCに最適範囲があることがわかる。さらにまた、酸化チタンの種類（粒子径、表面処理が互いに異なる）によっても、白反射率が異なり、酸化チタンの最適な種類があることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0068】

本発明の画像表示装置用白色粒子は粒子又は粉流体の移動により画像表示を行う画像表示装置においてコントラストを増す用途に好適に使用でき、また、この白色粒子を利用した画像表示装置は、ノートパソコン、PDA、携帯電話、ハンディターミナル等のモバイル機器の表示部、電子ブック、電子新聞等の電子ペーパー、看板、ポスター、黒板等の掲示板、電卓、家電製品、自動車用品等の表示部、ポイントカード、ICカード等のカード表示部、電子広告、電子POP、電子値札、電子楽譜、RF-ID機器の表示部などに好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図1】本発明の白色粒子を利用する画像表示装置で用いる画像表示用パネルにおける駆動方法の一例を示す図である。

【図2】本発明の白色粒子を利用する画像表示装置で用いる画像表示用パネルにおける駆動方法の他の例を示す図である。

【図3】本発明の白色粒子を利用する画像表示装置で用いる画像表示用パネルの構造の一例を示す図である。

【図4】本発明の白色粒子を利用する画像表示装置で用いる画像表示用パネルにおける隔壁の形状の一例を示す図である。

【図5】コロナ帯電した表面電位の減衰性を評価する測定方法を説明するための図である。

【符号の説明】

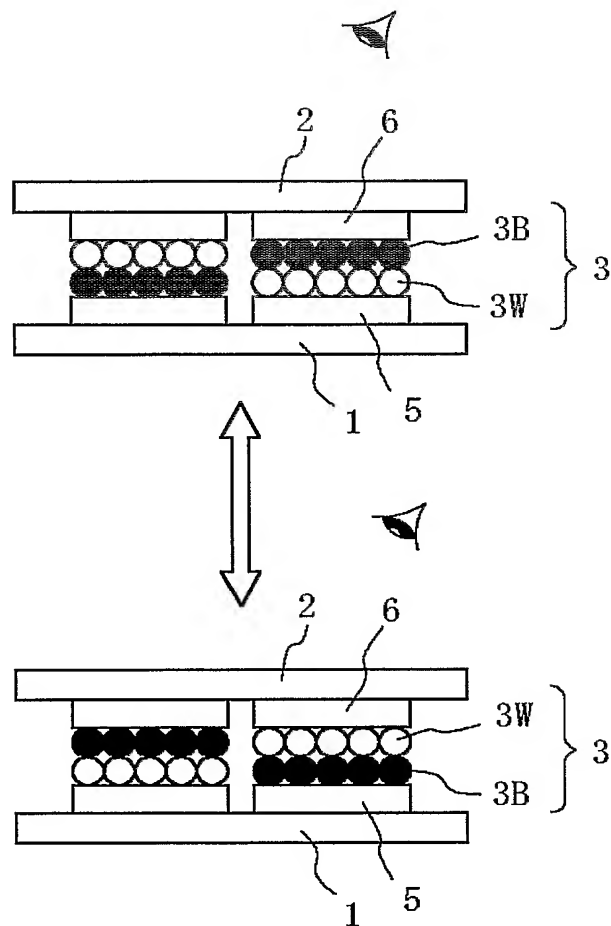
【0070】

- 1 背面基板
- 2 前面基板
- 3 粒子（粉流体）
- 3W 白色粒子（白色粉流体）
- 3B 黒色粒子（黒色粉流体）
- 4 隔壁
- 5、6 電極
- 21 チャック
- 22 スコトロロン放電器
- 23 表面電位計

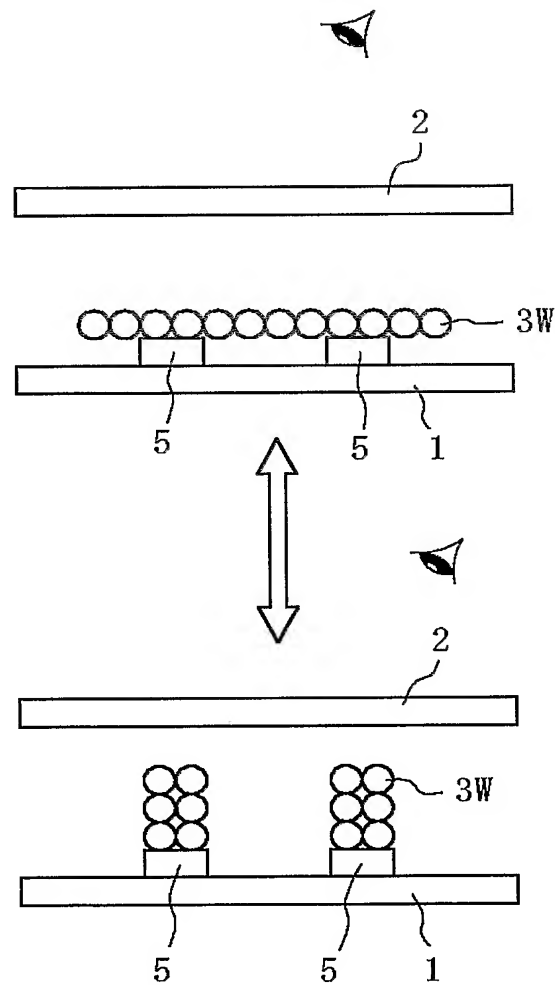


【書類名】 図面

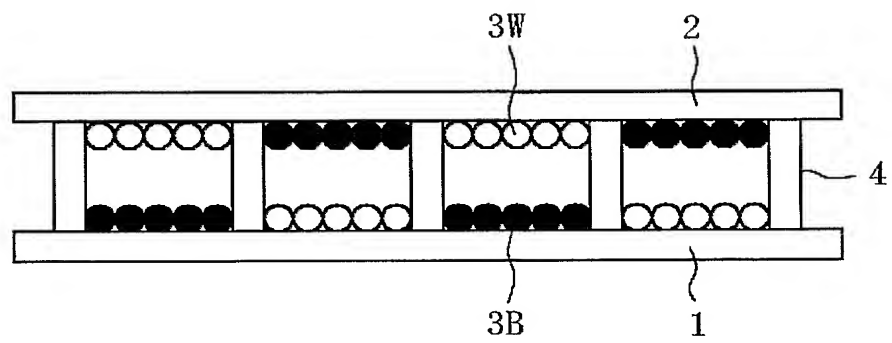
【図 1】



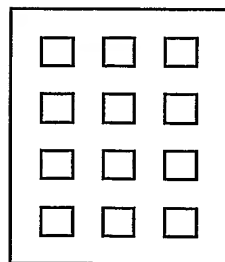
【図 2】



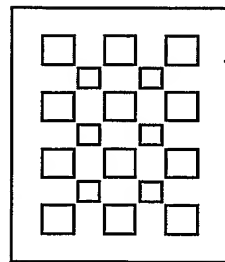
【図 3】



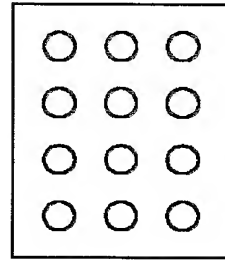
【図 4】



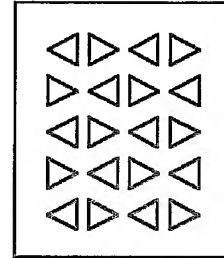
四角形セル格子状配置



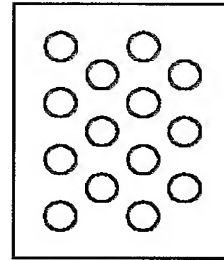
四角形セルハニカム配置



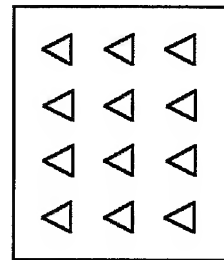
円形セル格子状配置



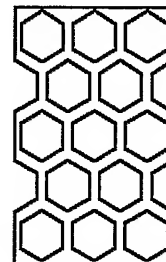
三角形セルハニカム状配置



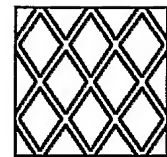
円形セルハニカム状配置



三角形セル格子状配置

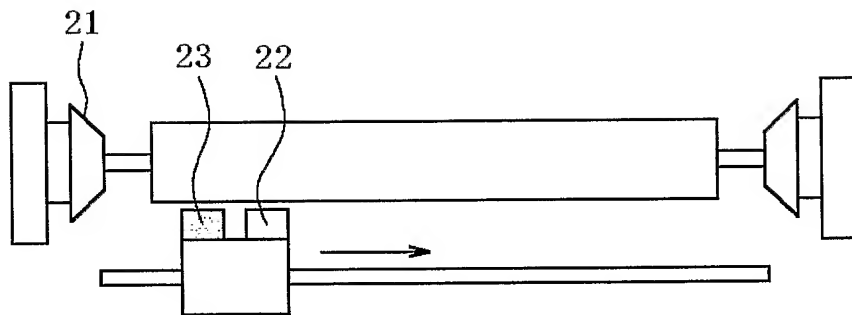


六角形セルハニカム状配置



四角形セル網目状配置

【図 5】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】白反射率が高く表示画像において高いコントラストを有するとともに、十分な耐熱性を有する画像表示装置用白色粒子を提供する。

【解決手段】少なくとも一方が透明である対向する 2 枚の基板間 1、2 に、白色粒子を少なくとも含む粒子群又は白色粒子を粒子物質として少なくとも含む粉流体（3 W）を封入し、粒子群又は粉流体に電界を与え、粒子群又は粉流体を移動させて画像を表示する画像表示装置に用いられる白色粒子を、メチルペンテンまたはシクロオレフィンからなる樹脂と、酸化チタンと、から構成する。また、好ましい態様として、白色反射率が 4 0 % 以上であること、および、1 2 0 ℃ に加熱したガラス基板上に白色粒子を散布して、ガラス基板を加熱したままの状態 で 3 0 分後において、ガラス基板への融着がない耐熱性を有することがある。

## 【選択図】図 1



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 7 3 8 9 0
受付番号	5 0 4 0 0 4 2 8 8 1 4
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 6 年 3 月 1 9 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000005278
【住所又は居所】	東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号
【氏名又は名称】	株式会社ブリヂストン

## 【代理人】

申請人	
【識別番号】	100072051
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 - 2 - 4 霞山ビル 7 階
【氏名又は名称】	杉村 興作

特願 2 0 0 4 - 0 7 3 8 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 7 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

氏 名

株式会社ブリヂストン